

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-099730

(43)Date of publication of application : 31.03.1992

(51)Int.Cl.

A61K 47/22
A23B 7/155
A23L 1/03
A23L 1/06
A61K 47/26

(21)Application number : 02-217894

(71)Applicant : SAN EI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.08.1990

(72)Inventor : INOUE TAKEO
NISHIKAWA HIDEJI**(54) BROWNING-PREVENTING AGENT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a browning-preventing agent effective for foods and other wide range of articles and having high effects by compounding ascorbic acid (derivative) with a flavonoid saccharide.

CONSTITUTION: When ascorbic acid or a derivative thereof is employed as a browning-preventing agent, a flavonoid saccharide in an amount same as or less than the ascorbic acid is compounded. As the flavonoid saccharide one or more kinds from rutin, kercytoline, isokercetin, perthoside and hyperoside or a water-soluble saccharide prepared by reacting the above-mentioned one or more kinds with an enzyme having a galactose residue-transferring action or/and a glucose residue-transferring action in the presence of lactose or galactooligosaccharide and/or starch are employed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-99730

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月31日

A 61 K 47/22
A 23 B 7/155
A 23 L 1/03
1/06
A 61 K 47/22
47/26

J 7624-4C
6977-4B
2121-4B
7624-4C
7624-4C
7624-4C
6977-4B
7732-4B

A 23 L 1/03
A 23 B 7/156

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 褐変防止剤

⑯ 特 願 平2-217894

⑰ 出 願 平2(1990)8月19日

⑱ 発 明 者 井 上 健 夫 兵庫県宝塚市中山五月台5丁目2番16-104号

⑱ 発 明 者 西 川 秀 二 兵庫県川西市鶯の森町7-9

⑲ 出 願 人 三栄化学工業株式会社 大阪府豊中市三和町1丁目1番11号

明 細 書

1. 発明の名称

褐変防止剤

2. 特許請求の範囲

1. アスコルビン酸またはその誘導体とフラボノイド配糖体を含有することを特徴とする褐変防止剤。

2. フラボノイド配糖体が、ルチン、ケルシトリン、イソケルセチン、ベルタトシド、ヒペロシドの1種もしくは2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の褐変防止剤。

3. フラボノイド配糖体が、ルチン、ケルシトリン、イソケルセチン、ベルタトシド、ヒペロシドの1種もしくは2種以上の混合物に乳糖またはガラクトオリゴ糖および／または澱粉質の存在下で、糖転移作用を有する酵素を作用させることによって得られる水易溶性配糖体である特許請求の範囲第1項記載の褐変防止剤。

4. 糖転移作用を有する酵素が、ガラクトース残

基転移作用を有する酵素またはグルコース残基転移作用を有する酵素、もしくはガラクトース残基転移作用を有する酵素とグルコース残基転移作用を有する酵素との混合物である特許請求の範囲第8項記載の褐変防止剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、褐変防止方法に関するものである。従って、褐変現象が問題になる食品業界、化粧品業界、医薬品業界、その他の業界がその利用分野である。

〔従来の技術〕

一般に、食品や医薬品、化粧品などでは、その加工や保存の過程で褐変して、品質の低下をきたすことが多い。それらの多くは、天然物成分の褐変によるものである。これらの褐変の原因に関しては、まだ説明されていない点が多いが、主として酵素的褐変と非酵素的褐変がある。酵素的褐変としては、果物や野菜等の切断面を空気に曝すと急速に起こる褐変がある。この例としては、リンゴ、

ナシ、モモなどの褐変があげられる。また、非酵素的褐変としては、還元糖とアミノ酸とのアミノカルボニル反応（メイラード反応）が代表的である。この例としては、イカ、タラの褐変等がある。食品、医薬品、化粧品などの色調は、重要な品質特性であり、その防止技術の必要性は高い。

褐変防止剤として従来から一般に使用されているものにアスコルビン酸、またはその誘導体があり、酵素的或いは、非酵素的な種々の褐変防止に利用されている。

しかしながら、アスコルビン酸のみの使用では、逆に、褐変が生じたり、あるいは褐変を促進したりすることがあり、その使用方法に制限があった。なお、すでにこの発明の特許出願人が、アスコルビン酸のエンジオール型酸化物による食品の褐変防止方法を特許出願（特願平 1-99719）しているが、これは何等、本発明について示唆を与えるものでもないし、また、制限を加えるものでもない。

〔発明の解決しようとする課題〕

発明で使用されるフラボノイド配糖体としては、ルチン、ケルシトリン、イソケルセチン、ベルタトシド、ヒペロシドなどの他、これらのフラボノイド配糖体の 1 種もしくは 2 種以上の混合物にガラクトース残基転移作用を有する酵素またはグルコース残基転移作用を有する酵素、もしくはガラクトース残基転移作用を有する酵素とグルコース残基転移作用を有する酵素との混合物を作用させることによって得られる水易溶性フラボノイド配糖体が挙げられる。これらのフラボノイド配糖体は単品で使用してもよいし、2 種以上の混合物で使用してもよい。水易溶性フラボノイド配糖体は、この発明の特許出願人がすでに特許出願した特開平 1-213293 の水易溶性フラボノール配糖体の製法、同出願人が平成 2 年 7 月 6 日特許出願した水易溶性フラボノール配糖体の製造法、同じく平成 2 年 7 月 6 日特許出願の水溶性フラボノール配糖体、同じく平成 2 年 7 月 6 日特許出願の水易溶性フラボノール配糖体の製法、同じく平成 2 年 7 月 6 日特許出願のフラボノール配糖体の改質

本発明は、褐変防止剤としてアスコルビン酸を使用する際に生じる、上記の問題点を解決すべくなされたものであり、食品その他の広い範囲で有効な、褐変防止剤に関するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、食品その他の褐変防止方法について研究を重ねた結果、アスコルビン酸単独と比べ、効果の高い褐変防止剤を発明するに至った。即ち、アスコルビン酸またはその誘導体に、フラボノイド配糖体を配合することによって、より高い効果を示す褐変防止剤となることを見出した。

アスコルビン酸にフラボノイド配糖体を同量、または同量以下加えることによって、本発明の褐変防止剤を得ることができる。一般にアスコルビン酸の濃度は 0.1～30%（重量%、以下同じ）の範囲でよく、また、フラボノイド配糖体の濃度は 0.05～30% の範囲でよい。本発明に用いるアスコルビン酸は、遊離の酸の他、Na 等との塩類、脂肪酸等とのエステル体、糖等とのエーテル体のようなアスコルビン酸の誘導体でも良い。本

法などの方法によるのが有利である。以下に水易溶性フラボノイド配糖体の参考例を示す。

参考例 1

ルチン 10 g を水 2 l に分散させ、ナリンギナーゼ製剤（天野製薬株式会社製、商品名ナリンギナーゼ“アマノ”）1 g を加えて 24 時間、60℃で保持した。この系の pH は 6 であった。これを 10℃以下に冷却し、イソケルセチンからなる折出物 6 g を得た。この折出物 5 g とコンスターチ 30 g を pH 6.7 の 0.01 M リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素ナトリウム緩衝液 5 l に加えて均質にし、これにシクロデキストリングルカノトランスフェラーゼ製剤（天野製薬株式会社製、商品名コンチザイム）2 ml を加えて 55℃で 2 時間保持した。このものを濃縮乾固して、黄色の固型物 3.6 g を得た（以下、参考例 1 で得られたフラボノイド配糖体を配糖体 A と略す）。

参考例 2

参考例 1 の方法で調整した配糖体 A 20 g、乳糖 200 g を 0.1 M リン酸緩衝液（pH 7.0）

100 ml に溶かせ、大和化成株式会社製バチルスサーキュランス由来の β -ガラクトシダーゼ（酵素力価 20,000 単位）1 g を加えて 60℃ で 4 時間攪拌した。反応終了後混合物を水 1 l で希釈し、スチレン-ジビニールベンゼン共重合体からなるポーラスポリマー 1000 ml を充填したカラムに 1 時間で通液し、次いでイオン交換水 5 l を 1.5 時間で通液した。次いで、40 V/V % メタノール 2 l を 1 時間で通液して吸着物を溶出した。このメタノール液を濃縮乾燥して、黄色の固形物 2.5 g を得た（以下、参考例 2 で得たフラボノイド配糖体を配糖体 B と略す）。

本発明の褐変防止剤は任意の剤型で利用してよく、例えば、粉末状、顆粒状、液状、乳液状、ペースト状、その他適宜の剤型であることができる。例えばアラビアガム、デキストリンなどを添加して粉末状にしてもよく、また例えばエタノール、プロピレングリコール、グリセリン、あるいはこれらの混合物に溶解して液状剤型として使用することもできる。また、一般にアスコルビン酸の安

褐変防止剤 C を 9.5 g 得る。

次に、本発明の褐変防止剤については実験例をもってその効果を証明する。

実験例 1

リンゴ 3.5 部、グラニュー糖 4.0 部、ペクチン 0.6 部、クエン酸 0.4 部、イオン交換水 2.4 部にアスコルビン酸 Na または実施例 1 または実施例 2 で得られた褐変防止剤を加え、ジャムを常法にて作成した。容器に充填後 90℃ で 20 分殺菌する。その後、25℃、35℃ 保存して実験に供した。ジャムの褐変度は、実験開始 2 週間後及び 4 週間後に褐変防止剤無添加のものと比較して、下に示す 4 段階で官能的に評価した。結果は第 1 表に示す。

褐変防止効果の評価の基準

- : 効果なし、 + : やや効果あり
++ : 効果あり、 +++ : 高い効果あり

定化に寄与するといわれているメタリン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、EDTA、フィチン酸等の化合物との併用も、これを妨げるものではない。

以下、実施例を挙げ、詳細に説明する。

実施例 1

ルチン 1.5 部（重量部、以下同じ）に対し熱エタノール 22.5 部、グリセリン 7.5 部を加え溶解したのち、アスコルビン酸 2.25 部、イオン交換水 7.5 部を加えよく混合し液状褐変防止剤 A を得る。

実施例 2

参考例 1 で得られた配糖体 A 1.5 部に対し、アスコルビン酸 2.0 部、イオン交換水 3.5 部、エタノール 3.0 部をよく混合し、液状褐変防止剤 B を得る。

実施例 3

参考例 2 で得られた配糖体 B 1.5 部、アスコルビン酸 2.0 部、デキストリン 6.5 部をイオン交換水 12.0 部によく混和後、噴霧乾燥して、粉末状

第 2 表

| サンプル | アスコルビン酸 最終濃度 | 2 週間後 | | 4 週間後 | |
|---------------------|-----------------|-------|-----|-------|-----|
| | | 25℃ | 35℃ | 25℃ | 35℃ |
| アスコルビン酸 Na 0.02% | 0.02% | +++ | - | ++ | - |
| 褐変防止剤 C 0.1% | 0.02% | +++ | ++ | +++ | + |

実験例 2

果糖ブドウ糖液糖 2.0 部、グラニュー糖 5 部、ゲル化剤 1 部、ピーチビューレ 1.8 部、イオン交換水 5.6 部にアスコルビン酸 Na または実施例 3 で得られた褐変防止剤 C を加え、ゼリーを常法にて作成した。クエン酸で pH は 3.6 に調整した。容器に充填後 80℃、30 分加熱殺菌後水冷し、25℃、35℃ で保存して実験に供した。ゼリーの褐変防止効果は、実験開始 2 週間後、4 週間後に褐変防止剤無添加のものと比較して、実験例 1 と同様な 4 段階で官能的に評価した。結果は第 2 表に示す。

第 1 表

| サ ン プ ル | アスコルビン酸 最 終 濃 度 | 2 週 間 後 | | 4 週 間 後 | |
|---------------------|--------------------|---------|-----|---------|-----|
| | | 25℃ | 35℃ | 25℃ | 35℃ |
| アスコルビン酸Na 0.020% | 0.02% | ++ | + | ++ | - |
| 褐変防止剤A 3.33% | 0.02% | +++ | ++ | +++ | + |
| 褐変防止剤B 0.1% | 0.02% | +++ | ++ | +++ | ++ |

〔 発 明 の 効 果 〕

上記の実施例、実験例で明らかなように、本発明はアスコルビン酸とフラボノイド配糖体を配合することを特徴とする効果の高い褐変防止剤に関するものである。

特許出願人

三栄化学工業株式会社